

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                      2 0 0 2 年    8 月 3 0 日  
Date of Application:

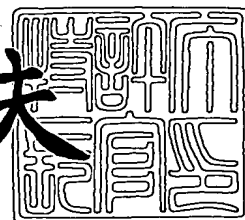
出 願 番 号                      特 願 2 0 0 2 - 2 5 3 6 1 8  
Application Number:  
[ST. 10/C] :                      [ J P 2 0 0 2 - 2 5 3 6 1 8 ]

出      願      人                      キヤノン株式会社  
Applicant(s):

2 0 0 3 年    9 月 1 6 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 4641052

【提出日】 平成14年 8月30日

【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿

【国際特許分類】 G03G 5/06  
G03G 15/00

【発明の名称】 電子写真感光体、プロセスカートリッジおよび電子写真装置

【請求項の数】 9

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キャノン株式会社内

【氏名】 田中 孝和

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キャノン株式会社内

【氏名】 大垣 晴信

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キャノン株式会社内

【氏名】 中島 由香

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キャノン株式会社内

【氏名】 ▲吉▼田 晃

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キャノン株式会社内

【氏名】 平野 秀敏

**【特許出願人】**

**【識別番号】** 000001007  
**【住所又は居所】** 東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号  
**【氏名又は名称】** キヤノン株式会社  
**【代表者】** 御手洗 富士夫  
**【電話番号】** 03-3758-2111

**【代理人】**

**【識別番号】** 100090538  
**【住所又は居所】** 東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号 キヤノン株式会社  
内  
**【弁理士】**  
**【氏名又は名称】** 西山 恵三  
**【電話番号】** 03-3758-2111

**【選任した代理人】**

**【識別番号】** 100096965  
**【住所又は居所】** 東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号 キヤノン株式会  
社内  
**【弁理士】**  
**【氏名又は名称】** 内尾 裕一  
**【電話番号】** 03-3758-2111

**【手数料の表示】**

**【予納台帳番号】** 011224  
**【納付金額】** 21,000円

**【提出物件の目録】**

**【物件名】** 明細書 1  
**【物件名】** 図面 1  
**【物件名】** 要約書 1  
**【包括委任状番号】** 9908388

**【プルーフの要否】** 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 電子写真感光体、プロセスカートリッジおよび電子写真装置

【特許請求の範囲】

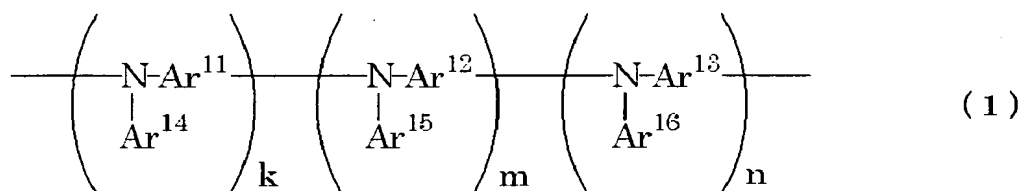
【請求項 1】 支持体上に感光層を有する電子写真感光体において、該感光層の表面層が、

電気絶縁性の結着樹脂と、

下記式（１）で示される構造を有するランダム共重合体型高分子量電荷輸送物質と

を含有することを特徴とする電子写真感光体。

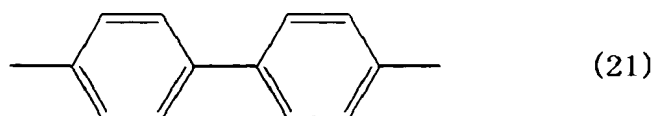
【外 1】



（式（１）中、 $\text{Ar}^{11}$ 、 $\text{Ar}^{12}$ 、 $\text{Ar}^{13}$ は同一の構造であり、フェニル基以外の、置換または無置換の２価の芳香族炭化水素環基を示す。 $\text{Ar}^{14}$ 、 $\text{Ar}^{15}$ 、 $\text{Ar}^{16}$ は、それぞれ独立に、置換または無置換の芳香族炭化水素環基、または、置換または無置換の芳香族複素環基を示す。ただし、 $\text{Ar}^{14}$ 、 $\text{Ar}^{15}$ 、 $\text{Ar}^{16}$ は互いに異なり、 $\text{Ar}^{14}$ および $\text{Ar}^{15}$ の少なくとも一方は電子吸引性基を有する。 $k$ 、 $m$ 、 $n$ は、共重合比を意味し、 $k$ 、 $m$ は、１以上の整数であり、 $n$ は、０以上の整数である。）

【請求項 2】 前記式（１）中の $\text{Ar}^{11}$ 、 $\text{Ar}^{12}$ および $\text{Ar}^{13}$ が、下記式（２１）で示される構造を有する２価の基である請求項 1 に記載の電子写真感光体。

【外 2】



【請求項 3】 前記式（１）で示される構造を有するランダム共重合体型高分子量電荷輸送物質の、電子吸引性基を有さない側鎖の数（ $B$ ）の電子吸引性基

を有する側鎖の数 (A) に対する比の値 ( $B/A$ ) が、2 以上 40 以下である請求項 1 または 2 に記載の電子写真感光体。

【請求項 4】 前記式 (1) で示される構造を有するランダム共重合体型高分子量電荷輸送物質の重量平均分子量 ( $M_w$ ) が 1500 以上である請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の電子写真感光体。

【請求項 5】 前記式 (1) 中の  $n$  が 0 である請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の電子写真感光体。

【請求項 6】 前記式 (1) 中の  $n$  が 0 であり、 $k$  の  $m$  に対する比の値 ( $k/m$ ) が 1 以上 30 以下である請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の電子写真感光体。

【請求項 7】 前記感光層が、電荷発生物質を含有する電荷発生層と、前記式 (1) で示される構造を有するランダム共重合体型高分子量電荷輸送物質を含有する電荷輸送層を有し、前記感光層の表面層が該電荷輸送層である請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載の電子写真感光体。

【請求項 8】 請求項 1 ～ 7 のいずれかに記載の電子写真感光体と、帯電手段、現像手段、転写手段およびクリーニング手段からなる群より選択される少なくとも 1 つの手段とを一体に支持し、電子写真装置本体に着脱自在であることを特徴とするプロセスカートリッジ。

【請求項 9】 請求項 1 ～ 7 のいずれかに記載の電子写真感光体、帯電手段、露光手段、現像手段および転写手段を有することを特徴とする電子写真装置。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

#### 【発明の属する技術分野】

本発明は、電子写真感光体、電子写真感光体を有するプロセスカートリッジおよび電子写真装置に関する。

##### 【0002】

#### 【従来の技術】

従来から、電子写真感光体には、セレン、酸化亜鉛、硫化カドミウムなどの無機光導電性化合物を主成分とする感光層を有する無機電子写真感光体が広く使用

されてきた。

#### 【0003】

しかしながら、無機電子写真感光体は、熱安定性、耐湿性、耐久性、生産性、安全性の点などの問題点を有していた。

#### 【0004】

近年、無機電子写真感光体の欠点を克服する目的で、様々な有機光導電性化合物を主成分とする有機電子写真感光体の開発が盛んに行われている。

#### 【0005】

有機電子写真感光体は、電氣的、機械的双方の特性を満足させるために、電荷輸送層と電荷発生層を積層させた積層型（機能分離型）の電子写真感光体として利用される場合が多い。

#### 【0006】

当然のことながら、電子写真感光体には、適用される電子写真プロセスに応じた感度、電氣的特性、さらには光学的特性を備えていることが要求される。

#### 【0007】

特に、繰り返し使用される電子写真感光体は、その表面にはコロナ帯電または接触帯電、画像露光、トナー現像、像転写、表面クリーニングなどの電氣的、機械的外力が直接加えられるため、それらに対する耐久性も要求される。

#### 【0008】

有機電子写真感光体の耐摩耗性を向上させる手段としては、結着樹脂を高分子量化する方法やバインダー中にフィラーを添加する方法、あるいは、結着樹脂の構造中にシロキサン構造やフッ素含有置換基などの潤滑性を付与するための構造を導入したり、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）のような固体潤滑剤を添加したりすることで、クリーニングブレードなどのクリーニング手段との摩擦係数を低減させる方法などが知られている。

#### 【0009】

さらに、機械的強度に優れた様々な結着樹脂の使用も提案されているが、結着樹脂そのものが機械的強度に優れていても、低分子量の電荷輸送物質を混合して用いるため、結着樹脂本来の膜強度を十分に活かせず、耐摩耗性、耐キズ性にお

いて、必ずしも十分な耐久性を得るには至っていない。一方、結着樹脂本来の膜強度を活かそうと、添加する電荷輸送物質の添加量を減らした場合には、電子写真感度の低下や残留電位の上昇を招いてしまうという問題が生じ、膜強度と電子写真特性を両立するには至っていない。

#### 【0010】

また、感光層に潤滑性を付与し、クリーニングブレードなどのクリーニング手段との摩擦係数を低減させるという方法も、感光層の膜強度の低下を招いてしまい、十分な耐久性を得ることができていない。

#### 【0011】

一方、低分子量電荷輸送物質の添加による膜強度低下を改善する目的で、高分子量電荷輸送物質の使用が、特開昭64-9964号公報、特開平2-282263号公報、特開平3-221522号公報、特開平8-208820号公報などで提案されているが、これらの多くは必ずしも十分な耐摩耗性を有しているわけではなく、ある程度の膜強度を有する場合でも、製造コストが非常に高く、実用には向かないなどの欠点があった。

#### 【0012】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、上記課題を解決し、耐摩耗性および耐キズ性の機械的強度が強く、かつ、繰り返し安定性に優れた電子写真感光体を提供することである。

#### 【0013】

また、そのような電子写真感光体を有するプロセスカートリッジおよび電子写真装置を提供することである。

#### 【0014】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明は、支持体上に感光層を有する電子写真感光体において、該感光層の表面層が、

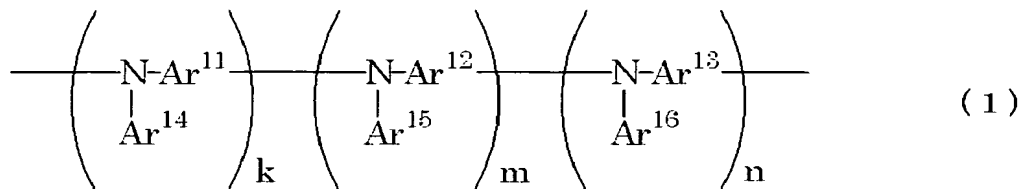
電気絶縁性の結着樹脂と、

下記式(1)で示される構造を有するランダム共重合体型高分子量電荷輸送物質と

を含有することを特徴とする電子写真感光体である。

【0015】

【外3】



【0016】

(式(1)中、Ar<sup>11</sup>、Ar<sup>12</sup>、Ar<sup>13</sup>は同一の構造であり、フェニル基以外の、置換または無置換の2価の芳香族炭化水素環基を示す。Ar<sup>14</sup>、Ar<sup>15</sup>、Ar<sup>16</sup>は、それぞれ独立に、置換または無置換の芳香族炭化水素環基、または、置換または無置換の芳香族複素環基を示す。ただし、Ar<sup>14</sup>およびAr<sup>15</sup>の少なくとも一方は電子吸引性基を有する。k、m、nは、共重合比を意味し、k、mは、1以上の整数であり、nは、0以上の整数である。)

【0017】

また、本発明は、上記電子写真感光体を有するプロセスカートリッジおよび電子写真装置である。

【0018】

【発明の実施の形態】

以下、本発明をより詳細に説明する。

【0019】

本発明においては、電子写真感光体の感光層に含有させる高分子量電荷輸送物質の構造を、便宜上、Ar<sup>11</sup>およびAr<sup>12</sup>を有する繰り返し構造単位の数k、Ar<sup>12</sup>およびAr<sup>15</sup>を有する繰り返し構造単位の数m、Ar<sup>13</sup>およびAr<sup>16</sup>を有する繰り返し構造単位の数nとして、上記式(1)で示した。

【0020】

しかしながら、本発明で使用する高分子量電荷輸送物質は、2元共重合体および3元共重合体に限定されるものではなく、本発明の効果を損なわない範囲で、第4またはそれ以上の繰り返し構造単位を導入しても構わない。つまり、上記式



(1) 中の  $A_{r13}$  および  $A_{r16}$  を有する繰返し構造単位が複数種あっても構わない。本発明の効果を損なわないという観点からは、 $A_{r11}$  および  $A_{r12}$  を有する繰返し構造単位の数 ( $k$ ) と、 $A_{r12}$  および  $A_{r15}$  を有する繰返し構造単位の数 ( $m$ ) の和 ( $k+m$ ) の、高分子量電荷輸送物質が有する繰返し構造単位の全数 ( $sum$ ) に対する比の値 ( $(k+m)/sum$ ) は、 $50/100 \sim 100/100$  が好ましく、 $75/100 \sim 100/100$  がより好ましい。

#### 【0021】

また、上記式 (1) は、あたかも高分子量電荷輸送物質がブロック共重合体に限定されるかのような構造式であるが、本発明の電子写真感光体の感光層に含有させる高分子量電荷輸送物質の構造は、あくまで各繰返し構造単位がランダムに存在するランダム共重合体であり、 $k$ 、 $m$ 、 $n$  は、共重合比を意味するに過ぎない（ただし、 $k$ 、 $m$  は、1 以上の整数であり、 $n$  は、0 以上の整数である。）。

#### 【0022】

本発明におけるランダム共重合体とは、作為的に交互共重合体またはブロック共重合体のような規則性を持った重合反応を起こさせるような操作をせず、後述の合成例に示すように、共重合体合成反応時に 2 種類以上の単量体（モノマー）原料を同時に反応容器内に投入し、反応させることで得られる共重合体のことを意味する（通常、こうした合成法で合成された高分子体はランダム共重合体になっていると考えられる。）。そして、ランダム共重合体型高分子量電荷輸送物質とは、ランダム共重合体を合成する上記方法により合成された高分子量電荷輸送物質のことを意味する。

#### 【0023】

各種共重合体の構造は次のとおりである。

#### 【0024】

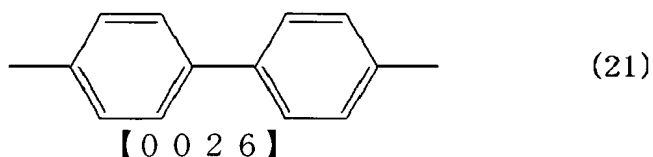
繰返し構造単位を  $A$  および  $B$  としたときに、ランダム共重合体とは、 $AAA$ 、 $BAA$ 、 $ABABBA$ 、 $AABBA$  など不規則に配列したものであり、交互共重合体とは、 $ABABAB$  と規則的に交互に配列しているものであり、ブロッ

ク共重合体とは、A A A B B B、A A A A A B B B B など各繰り返し構造単位ごとの長さは様々だが、各繰り返し構造単位がブロックとして存在しているものである。

#### 【0025】

上記式(1)中の $A r^{11}$ 、 $A r^{12}$ および $A r^{13}$ は、下記式(21)で示される構造を有する2価の基であることが好ましい。

#### 【外4】



上記芳香族炭化水素環基としては、ナフタレン、アントラセン、ペリレン、フルオレン、ビフェニル、ターフェニルなどから水素原子を1つ取り除いた1価の基が挙げられ、上記芳香族複素環基としては、カルバゾール、フラン、ベンゾフラン、チオフェン、ベンゾチオフェン、キノリン、フェナジン、ジベンゾチオフェン、ジベンゾフラン、カルバゾールなどから水素原子を1つ取り除いた1価の基が挙げられる。

#### 【0027】

また、上記2価の芳香族炭化水素環基としては、ナフタレン、アントラセン、ペリレン、フルオレン、ビフェニル、ターフェニルなどから水素原子を2つ取り除いた2価の基が挙げられ、上記2価の芳香族複素環基としては、カルバゾール、フラン、ベンゾフラン、チオフェン、ベンゾチオフェン、キノリン、フェナジン、ジベンゾチオフェン、ジベンゾフラン、カルバゾールなどから水素原子を2つ取り除いた2価の基が挙げられる。

#### 【0028】

また、上記アルキル基としては、メチル基、エチル基などが挙げられる。

#### 【0029】

また、上記各基が有してもよい置換基としては、メチル基、エチル基、プロピル基およびブチル基などのアルキル基や、メトキシ基、エトキシ基およびプロポキシ基などのアルコキシ基や、フェノキシ基およびナフトキシ基などのアリール

オキシ基や、フッ素原子、塩素原子および臭素原子などのハロゲン原子や、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基およびジフェニルアミノ基などのジ置換アミノ基などが挙げられる。

#### 【0030】

上記式(1)で示される構造を有するランダム共重合体型高分子量電荷輸送物質の、電子吸引性基を有さない側鎖の数(B)の電子吸引性基を有する側鎖の数(A)に対する比の値( $B/A$ )は、2以上40以下であることが好ましい。

#### 【0031】

上記式(1)中のnは0であること、すなわち、上記式(1)で示される構造を有するランダム共重合体型高分子量電荷輸送物質は、2元共重合体であることが好ましい。

#### 【0032】

また、kのmに対する比の値( $k/m$ )は、1以上30以下であることがより好ましい。

#### 【0033】

上記式(1)で示される構造を有するランダム共重合体型高分子量電荷輸送物質の重量平均分子量( $M_w$ )は、1500以上であることが好ましく、9000以下であることがより好ましい。一方、5000以下であることが好ましく、3000以下であることがより好ましい。

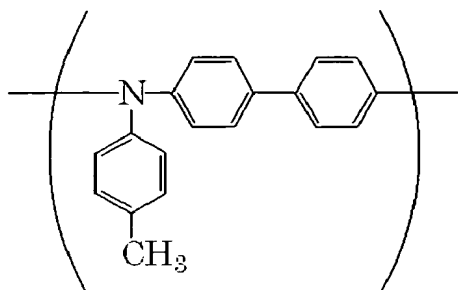
#### 【0034】

本発明で使用するランダム共重合体型高分子量電荷輸送物質を構成する繰り返し構造単位の例を以下に示すが、本発明は、これらに限定されるものではない。

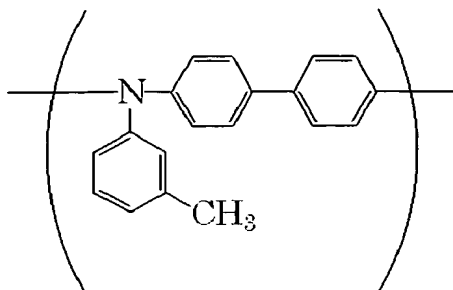
#### 【0035】

【外 5】

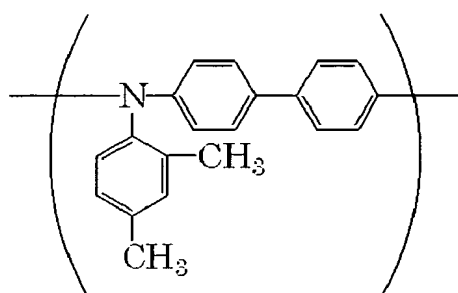
(CT-1)



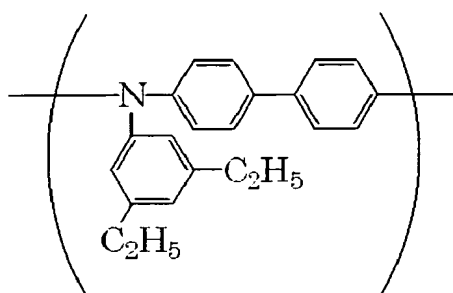
(CT-2)



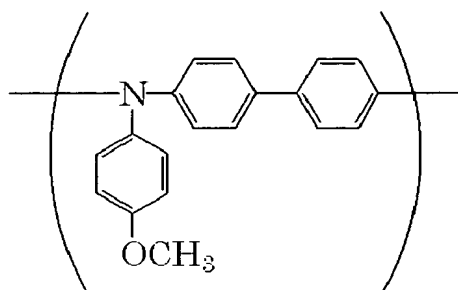
(CT-3)



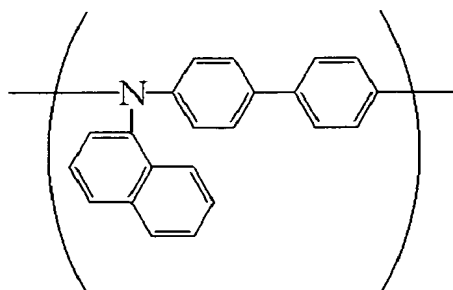
(CT-4)



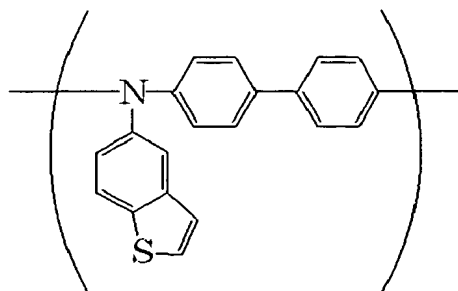
(CT-5)



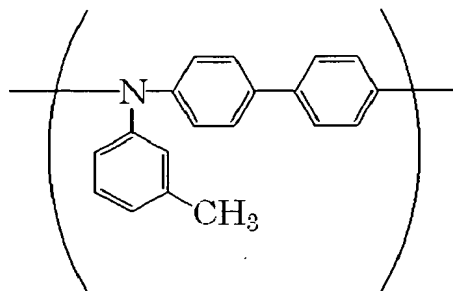
(CT-6)



(CT-7)



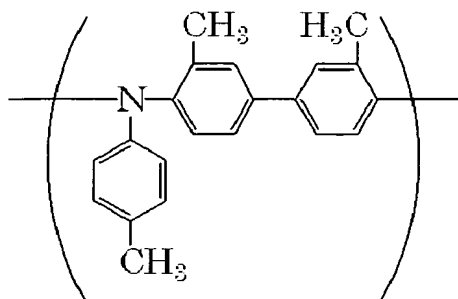
(CT-8)



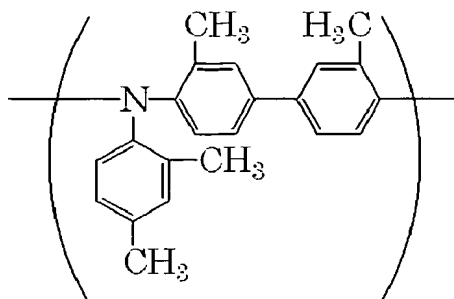
【0036】

【外 6】

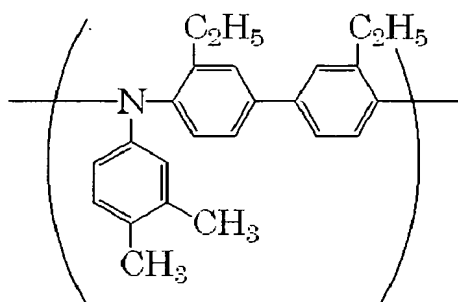
(CT-9)



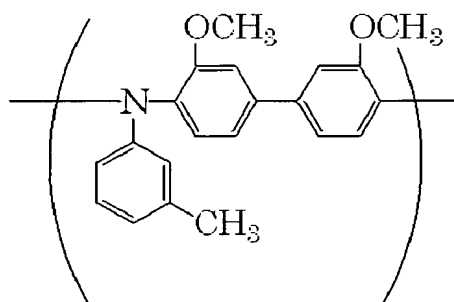
(CT-10)



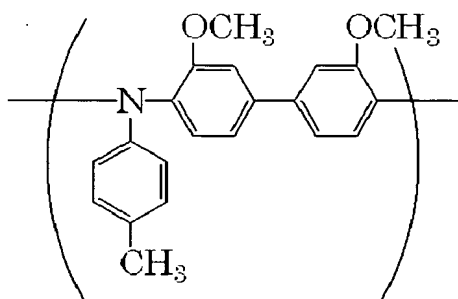
(CT-11)



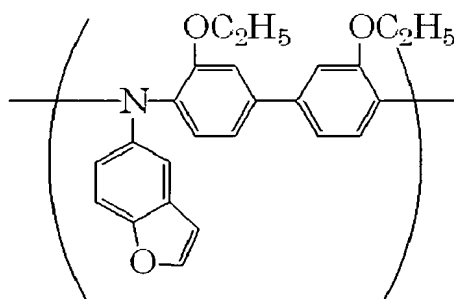
(CT-12)



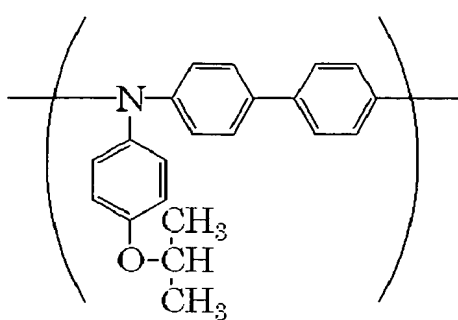
(CT-13)



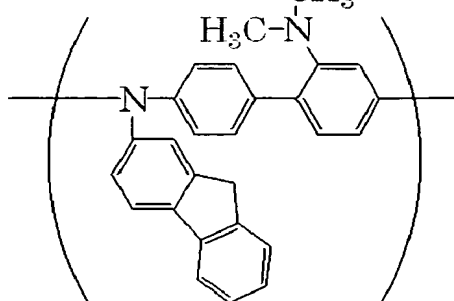
(CT-14)



(CT-15)



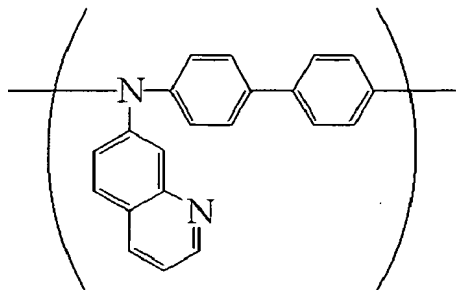
(CT-16)



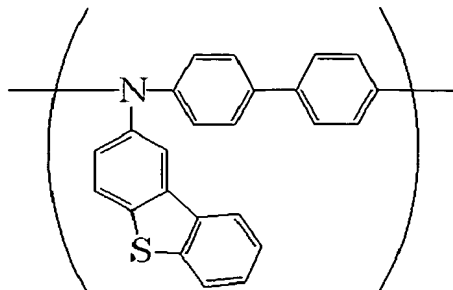
【0037】

【外 7】

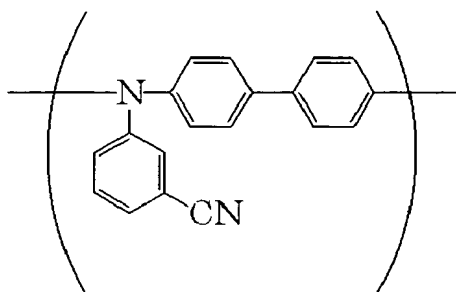
(CT-17)



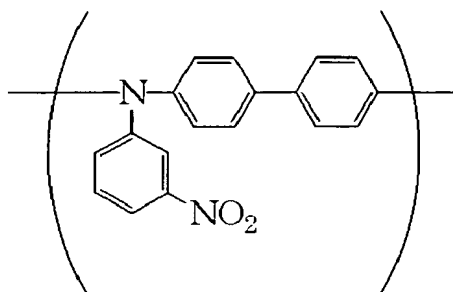
(CT-18)



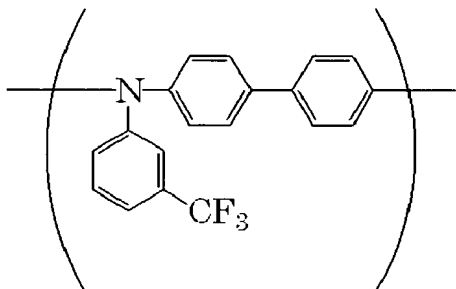
(CT-19)



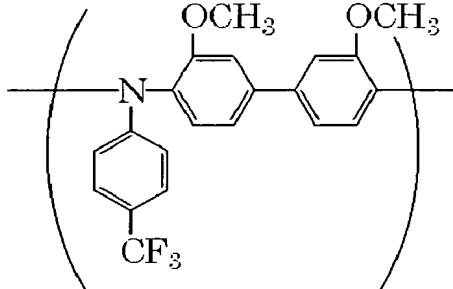
(CT-20)



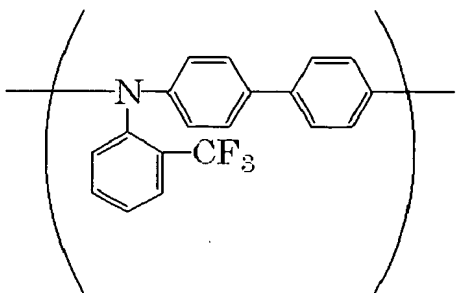
(CT-21)



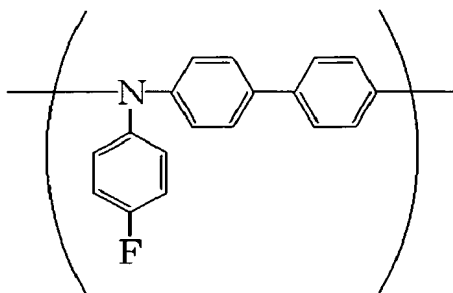
(CT-22)



(CT-23)



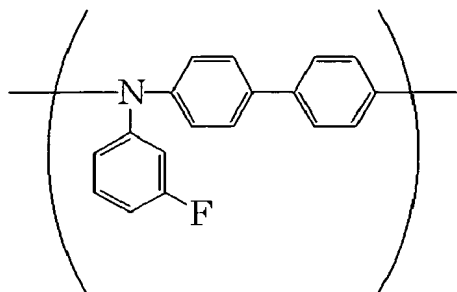
(CT-24)



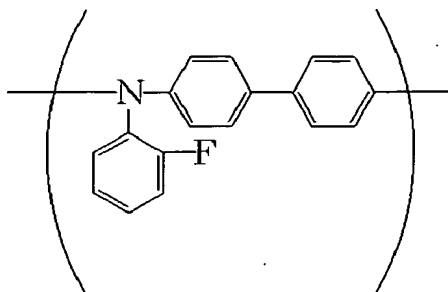
【0038】

## 【外 8】

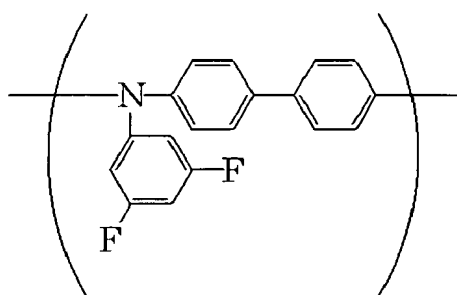
(CT-25)



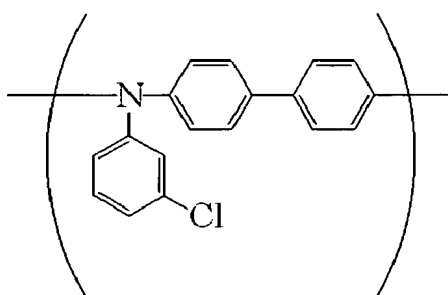
(CT-26)



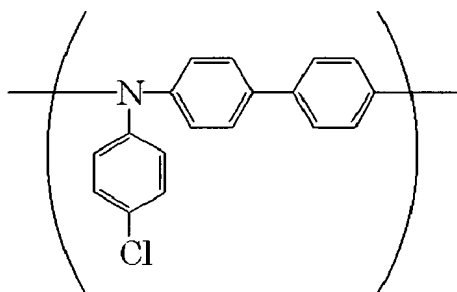
(CT-27)



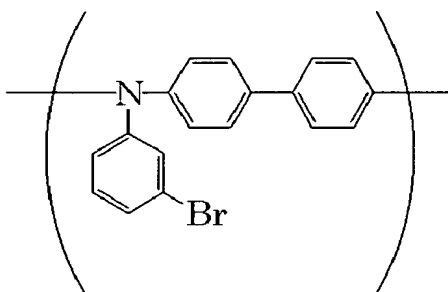
(CT-28)



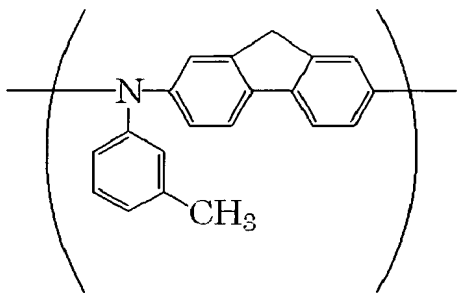
(CT-29)



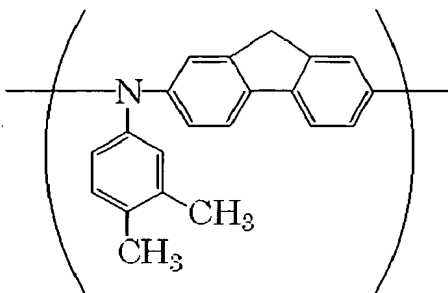
(CT-30)



(CT-31)



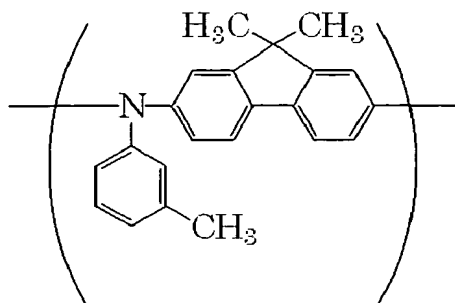
(CT-32)



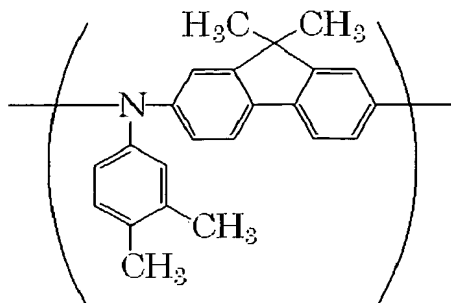
【0039】

【外 9】

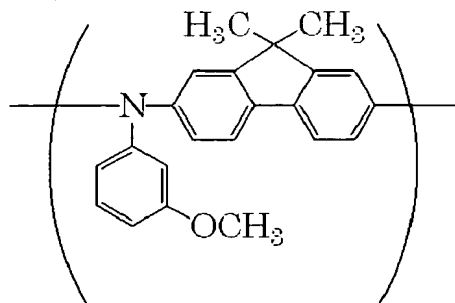
(CT-33)



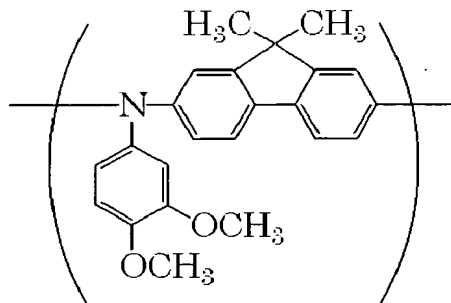
(CT-34)



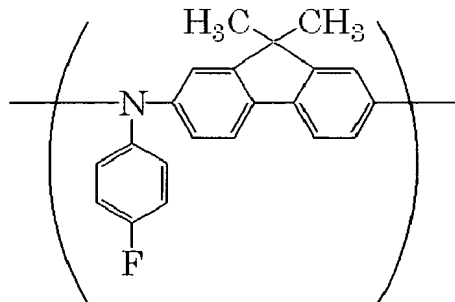
(CT-35)



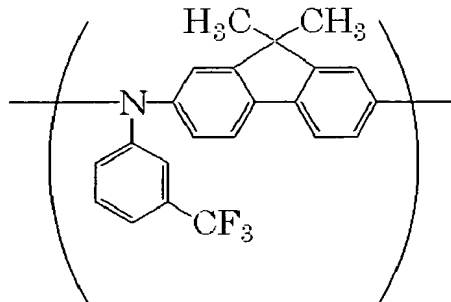
(CT-36)



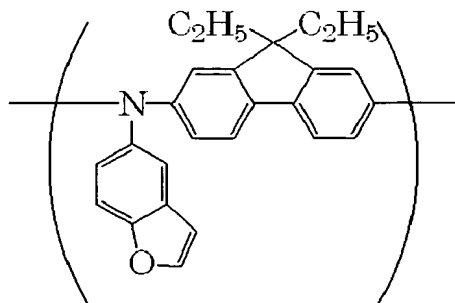
(CT-37)



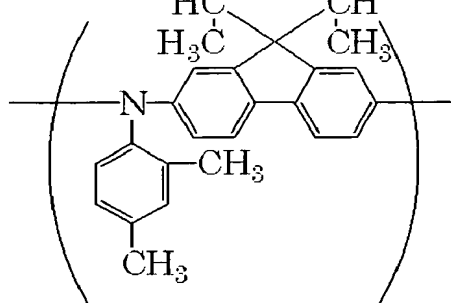
(CT-38)



(CT-39)



(CT-40)

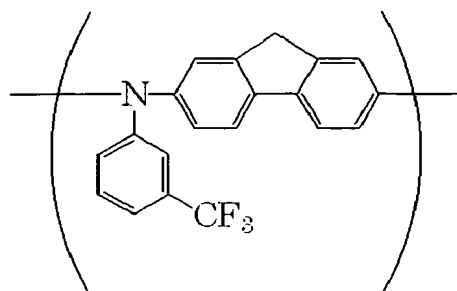


【0040】

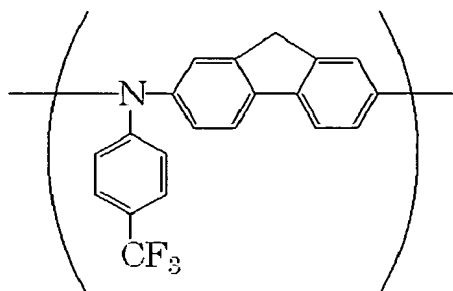


【外 10】

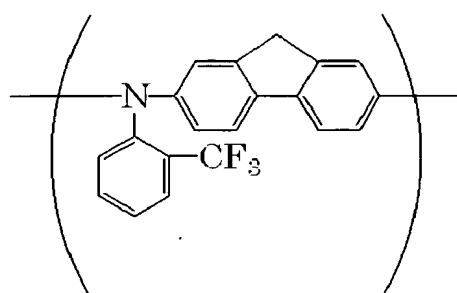
(CT-41)



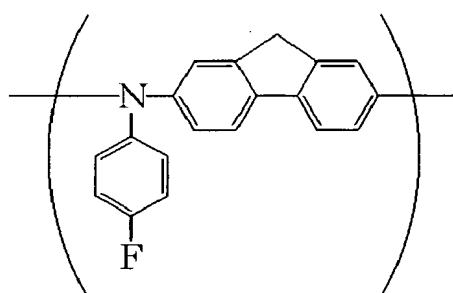
(CT-42)



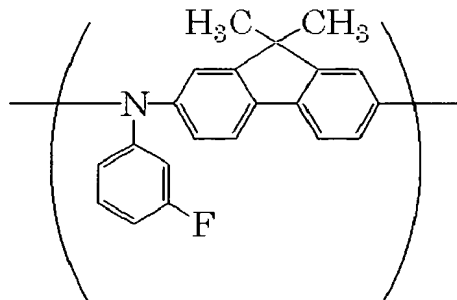
(CT-43)



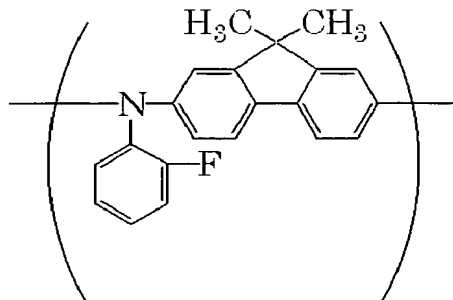
(CT-44)



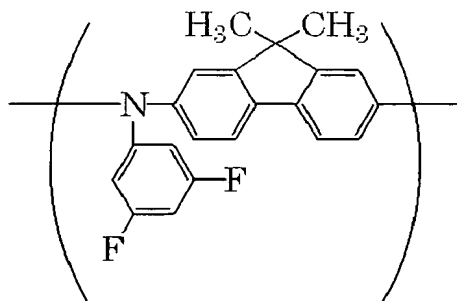
(CT-45)



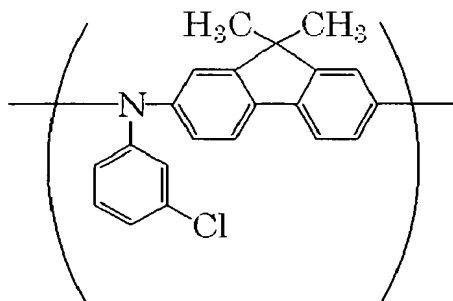
(CT-46)



(CT-47)

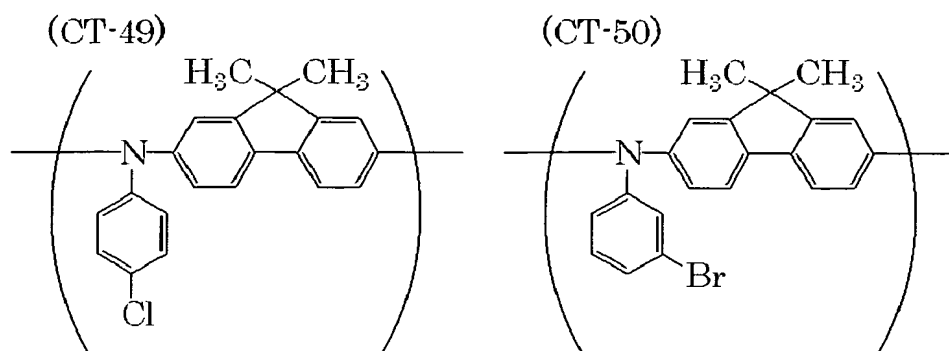


(CT-48)



【0041】

【外 11】



【0042】

次に、本発明で使用するランダム共重合体型高分子量電荷輸送物質の構造例を以下に示すが、本発明は、これらに限定されるものではない。

【0043】

【表 1】

表 1 ランダム共重合体型高分子量電荷輸送物質の構造例

構造	繰り返し構造単位		
	(1)	(2)	(3)
CTP-1	CT-2	CT-21	—
CTP-2	CT-2	CT-22	—
CTP-3	CT-2	CT-25	—
CTP-4	CT-2	CT-28	—
CTP-5	CT-3	CT-21	—
CTP-6	CT-3	CT-24	—
CTP-7	CT-3	CT-30	—
CTP-8	CT-5	CT-19	—
CTP-9	CT-7	CT-28	—
CTP-10	CT-9	CT-25	—
CTP-11	CT-31	CT-41	—
CTP-12	CT-33	CT-45	—
CTP-13	CT-33	CT-48	—
CTP-14	CT-33	CT-50	—
CTP-15	CT-44	CT-53	—
CTP-16	CT-45	CT-55	—
CTP-17	CT-2	CT-22	CT-35
CTP-18	CT-2	CT-27	CT-40
CTP-19	CT-3	CT-28	CT-45
CTP-20	CT-3	CT-29	CT-36

## 【0044】

これらの中でも、CTP-3、6、9、12、13が好ましく、CTP-3、12がより好ましい。

## 【0045】

本発明の電子写真感光体の感光層の表面層に含有させる電荷輸送物質は高分子

量であるため、電荷輸送物質を添加することによる膜強度の低下が小さく、耐キズ、耐摩耗性に優れる。

#### 【0046】

さらに、2種類以上の繰り返し構造単位を有し、かつ、電子吸引性基を有する繰り返し構造単位を有する共重合体は、単一の繰り返し構造単位を有する単独重合体や、電子吸引性基を有する繰り返し構造単位を有さない重合体に比べ、電荷輸送物質のイオン化ポテンシャルの低下が小さく抑えられ、放電などによる酸化に対しても強いいため、繰り返し使用による材料の劣化がほとんどないなどの特徴を有する。

#### 【0047】

また、本発明で使用するランダム共重合体型高分子量電荷輸送物質の場合、交互共重合体型やブロック共重合体型のものに比べて、溶剤に対する溶解性や結着樹脂との相溶性などをコントロールしやすいなどの利点がある。

#### 【0048】

本発明の電子写真感光体の感光層においては、上記式(1)で示される構造を有するランダム共重合体型高分子量電荷輸送物質を1種類だけ用いてもよいし、2種類用いてもよい。

#### 【0049】

さらに、本発明の効果を損なわない範囲で、低分子量の電荷輸送物質を併用しても構わない。本発明の効果を損なわないという観点からは、上記式(1)で示される構造を有するランダム共重合体型高分子量電荷輸送物質の電荷輸送能を有する構造(繰り返し構造単位)の割合が、全電荷輸送能を有する構造(該繰り返し構造単位と該低分子量電荷輸送物質の和)に対して、50モル%以上であることが好ましく、さらには70モル%以上がより好ましい。

#### 【0050】

次に、本発明の電子写真感光体の構成について説明する。

#### 【0051】

本発明における電子写真感光体は、感光層が電荷輸送物質と電荷発生物質を同一の層に含有する単層型であっても、電荷輸送物質を含有する電荷輸送層と電荷

発生物質を含有する電荷発生層に分離した積層型でもよいが、電子写真特性的には積層型が好ましい。また、積層型には、支持体側から電荷発生層、電荷輸送層の順に積層した順層型と、支持体側から電荷輸送層、電荷発生層の順に積層した逆層型があるが、電子写真特性的には順層型がより好ましい。

#### 【0 0 5 2】

支持体は、導電性を有するものであればよく、アルミニウム、ステンレスなどの金属、あるいは導電層を設けた金属、紙、プラスチックなどが挙げられ、形状はシート状、円筒状などがあげられる。

#### 【0 0 5 3】

レーザービームプリンターなど、画像露光にレーザー光を用いる場合は、散乱による干渉縞防止、または、支持体の傷を被覆することを目的とした導電層を設けてもよい。導電層は、カーボンブラック、金属粒子などの導電性粉体を、結着樹脂に分散させて形成することができる。導電層の膜厚は  $5 \sim 40 \mu\text{m}$  が好ましく、 $10 \sim 30 \mu\text{m}$  がより好ましい。

#### 【0 0 5 4】

支持体または導電層上と感光層との間には、接着機能を有する中間層を設けてもよい。中間層の材料としては、ポリアミド、ポリビニルアルコール、ポリエチレンオキシド、エチルセルロース、カゼイン、ポリウレタン、ポリエーテルウレタンなどが挙げられる。これらは適当な溶剤に溶解して塗布される。中間層の膜厚は  $0.05 \sim 5 \mu\text{m}$  が好ましく、 $0.3 \sim 1 \mu\text{m}$  がより好ましい。

#### 【0 0 5 5】

支持体、導電層または中間層の上には、感光層が設けられる。

#### 【0 0 5 6】

以下、電荷輸送物質を含有する電荷輸送層と電荷発生物質を含有する電荷発生層に分離した積層型感光層について説明する。

#### 【0 0 5 7】

電荷発生層に使用する電荷発生物質としては、セレンーテルル、ピリリウム、チアピリリウム系染料、フタロシアニン、アントアントロン、ジベンズピレンキノン、トリスアゾ、シアニン、ジスアゾ、モノアゾ、インジゴ、キナクリドン、

非対称キノシアン系の各顔料が挙げられる。

【 0 0 5 8 】

電荷発生層は、上記電荷発生物質を 0. 3 ~ 4 倍量の結着樹脂および溶剤と共に、ホモジナイザー、超音波分散、ボールミル、振動ボールミル、サンドミル、アトライター、ロールミルおよび液衝突型高速分散機などの方法でよく分散し、分散液を塗布、乾燥させて形成される。

【 0 0 5 9 】

電荷発生層の膜厚は、5  $\mu$ m 以下が好ましく、さらには 0. 1 ~ 2  $\mu$ m がより好ましい。

【 0 0 6 0 】

電荷輸送層は主として本発明からなる結着樹脂と電荷輸送物質とを溶剤中に溶解させた塗料を塗工乾燥して形成する。電荷輸送物質は 0. 5 ~ 3 倍量の結着樹脂と組み合わせられ塗工、乾燥し電荷輸送層を形成する。

【 0 0 6 1 】

電荷輸送層の膜厚は 5 ~ 4 0  $\mu$ m が好ましく、さらには 1 5 ~ 3 0  $\mu$ m が好ましい。

【 0 0 6 2 】

電気絶縁性の結着樹脂は、電子写真感光体として用いることができるものであれば特に限定はしないが、ポリカーボネート樹脂、ポリアリレート樹脂が、本発明の効果を発現するために特に良好である。

【 0 0 6 3 】

ポリカーボネート樹脂およびポリアリレート樹脂の合成法に特に限定はないが、いずれも定法によって得ること容易であり、ポリカーボネートはビスフェノールおよびホスゲンを用いた重縮合、ポリアリレートは、ビスフェノールとジカルボン酸クロライドを用いた重縮合によって得られたものが、残留物などの純度面から電子写真特性（感度など）として、また、分子量、分子量分布などの面から機械特性（強度など）として好ましい。

【 0 0 6 4 】

電荷輸送物質は、0. 5 ~ 1 0 倍量の結着樹脂と組み合わせられ、塗工、乾燥を

経て電荷輸送層を形成するが、本発明の特徴を引き出すためには、結着樹脂の量を電荷輸送物質に対して 1 ～ 8 倍量さらに好ましくは 2 ～ 4 倍量とすることが良い（質量比）。

#### 【 0 0 6 5 】

電荷輸送層の膜厚は 5 ～ 4 0  $\mu\text{m}$  であることが好ましく、さらには 1 0 ～ 3 5  $\mu\text{m}$  であることがより好ましい。

#### 【 0 0 6 6 】

本発明の高分子量電荷輸送物質は、既存の低分子量電荷輸送物質と併用してもよく、併用してもよい電荷輸送物質としては、トリアリールアミン系化合物、ヒドラゾン化合物、スチルベン化合物、ピラゾリン系化合物、オキサゾール系化合物、トリアリルメタン系化合物、チアゾール系化合物などが挙げられる。

#### 【 0 0 6 7 】

感光層が単層型の場合は、上述のような電荷発生物質や電荷輸送物質を、結着樹脂に分散し、溶解した溶液を塗布し、乾燥することによって形成することができる。

#### 【 0 0 6 8 】

単層型の感光層の膜厚は 5 ～ 4 0  $\mu\text{m}$  であることが好ましく、さらには 1 5 ～ 3 0  $\mu\text{m}$  であることがより好ましい。

#### 【 0 0 6 9 】

また、感光層の上に、感光層を保護することを目的として保護層を設けることもできる。

#### 【 0 0 7 0 】

さらに必要に応じて、電子写真感光体の表面層に、潤滑性を持たせるための滑材や強度を増すためのフィラーなどを添加することもできる。

#### 【 0 0 7 1 】

図 1 に本発明の電子写真感光体を有する電子写真装置の概略構成を示す。

#### 【 0 0 7 2 】

図において、1 はドラム状の本発明の電子写真感光体であり、軸 2 を中心に矢印方向に所定の周速度で回転駆動される。感光体 1 は、回転過程において、（一

次) 帯電手段 3 によりその周面に正または負の所定電位の均一帯電を受け、次いで、スリット露光やレーザービーム走査露光などの露光手段 (不図示) からの露光光 4 を受ける。こうして感光体 1 の周面に静電潜像が順次形成されていく。

#### 【0073】

形成された静電潜像は、次いで、現像手段 5 によりトナー現像され、現像されたトナー現像像は、不図示の給紙部から感光体 1 と転写手段 6 との間に感光体 1 の回転と同期取り出されて給紙された転写材 7 に、転写手段 6 により順次転写されていく。

#### 【0074】

像転写を受けた転写材 7 は、感光体面から分離されて像定着手段 8 へ導入されて像定着を受けることにより複写物 (コピー) として装置外へプリントアウトされる。

#### 【0075】

像転写後の感光体 1 の表面は、クリーニング手段 9 によって転写残りトナーの除去を受けて清浄面化され、さらに、前露光手段 (不図示) からの前露光光 10 により除電処理された後、繰り返し像形成に使用される。なお、図のように、帯電手段 3 が帯電ローラーなどを用いた接触帯電手段である場合は、前露光は必ずしも必要ではない。

#### 【0076】

本発明においては、上述の電子写真感光体 1、帯電手段 3、現像手段 5 およびクリーニング手段 9 などの構成要素のうち、複数のものをプロセスカートリッジとして一体に結合して構成し、このプロセスカートリッジを複写機やレーザービームプリンターなどの電子写真装置本体に対して着脱可能に構成してもよい。例えば、帯電手段 3、現像手段 5 およびクリーニング手段 9 の少なくとも 1 つを感光体 1 とともに一体に支持してカートリッジ化して、装置本体のレール 12 などの案内手段を用いて装置本体に着脱可能なプロセスカートリッジ 11 とすることができる。

#### 【0077】

また、露光光 4 は、電子写真装置が複写機やプリンターである場合には、原稿



からの反射光や透過光、あるいは、センサーで原稿を読取り、信号化し、この信号にしたがって行われるレーザービームの走査、LEDアレイの駆動および液晶シャッターアレイの駆動などにより照射される光である。

#### 【0078】

本発明の電子写真感光体は電子写真複写機に利用するのみならず、レーザービームプリンター、CRTプリンター、LEDプリンター、液晶プリンター、レーザー製版など電子写真応用分野にも広く用いることができる。

#### 【0079】

なお、本発明の効果は、電子写真プロセススピード（上述の、電子写真感光体を帯電し、露光による潜像形成、トナーによる現像、紙などへの転写後に、感光体表面をクリーニングするというプロセスの稼動速度。）が速い系（135 mm/s以上）や、クリーニング手段にクリーニングブレードを用いた系において顕著に現れる。

#### 【0080】

また、重量平均分子量（Mw）は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー装置HLC8120GPC（東ソー（株））を用い、標準ポリスチレン換算で示される値で示した。

#### 【0081】

##### 【実施例】

以下、実施例にしたがって、本発明をより一層詳細に説明する。

#### 【0082】

##### （合成例1）

N, N'-ジ（1, 4-ジメチルフェニル）ベンジジン3.92 gとN, N'-ジ（3-トリフルオロメチルフェニル）ベンジジン4.72 gおよび2, 7-ジヨードビフェニル8.12 gを、o-ジクロロベンゼン10 mlに溶解し、銅粉6.4 gと炭酸カリウム5.5 gを加えて、8時間加熱還流を行った。

#### 【0083】

放冷後、触媒を除き、アセトンに注ぎ黄色の固体を得た。

#### 【0084】

さらに、得られた固体を再びトルエンに溶解し、活性炭処理、カラムクロマト、再沈殿により精製を行い、淡黄色固体 6.5 g を得た。

【0085】

この淡黄色固体は上記 (CTP-1) の構造であり、(CT-2) の (CT-21) に対するモル比の値は 50/50 であった。

【0086】

その他のランダム共重合体型高分子量電荷輸送物質も、合成例 1 と同様の方法で合成することができる。

【0087】

以下、「部」は「質量部」を意味する。

【0088】

(実施例 1)

直径 30 mm、長さ 357.5 mm のアルミニウムシリンダーを支持体とし、それに、以下の材料より構成される塗料を支持体上に浸漬法で塗布し、140℃、30 分熱硬化して、膜厚 15  $\mu$ m の導電層を形成した。

【0089】

導電性顔料: SnO<sub>2</sub> コート処理硫酸バリウム 10 部

抵抗調節用顔料: 酸化チタン 2 部

結着樹脂: フェノール樹脂 6 部

レベリング材: シリコンオイル 0.001 部

溶剤: メタノール/メトキシプロパノール = 2/8 20 部

この導電層の上に、N-メトキシメチル化ナイロン 3 部および共重合ナイロン 3 部をメタノール 65 部、n-ブタノール 30 部の混合溶媒に溶解した溶液を浸漬法で塗布し、膜厚 0.6  $\mu$ m の中間層を形成した。

【0090】

次に、Cu K $\alpha$  の X 線回折スペクトルにおける回折角  $2\theta \pm 0.2^\circ$  の  $7.3^\circ$ 、 $28.1^\circ$  に強いピークを有するヒドロキシガリウムフタロシアニン 4 部とポリビニルブチラール (商品名: エスレック BX-1、積水化学製) 2 部およびシクロヘキサノン 60 部を、直径 1 mm のガラスビーズを用いたサンドミル装置

で4時間分散し、次に、エチルアセテート100部を加えて電荷発生層用分散液を調製した。

【0091】

この分散液を、浸漬法で中間層の上に塗布し、膜厚0.3  $\mu$ mの電荷発生層を形成した。

【0092】

次に、上記合成例1で得られた(CTP-1)4部とポリカーボネート樹脂(ユーピロンZ-400:三菱エンジニアリング(株)製)10部をモノクロロベンゼン80部とジクロロメタン20部の混合溶媒に溶解させ、電荷輸送層用塗料を調製した。

【0093】

この塗料を、浸漬法で電荷発生層の上に塗布し、120℃で1時間乾燥し、膜厚25  $\mu$ mの電荷輸送層を形成し、電子写真感光体を得た。

【0094】

以下、作製した電子写真感光体の評価について説明する。

【0095】

評価に用いた装置は、キヤノン(株)製LBP-950(プロセススピード144.5mm/s)の改造機である。

【0096】

改造は、帯電の制御を定電流制御から定電圧制御に変更し、さらにピーク間電圧を30%アップした。

【0097】

作製した電子写真感光体を、この改造機で、高温高湿(H/H:28℃、90%RH)下で通紙耐久試験を行った。

【0098】

シーケンスはプリント1枚ごとに1回停止する間欠モードとした。

【0099】

トナーがなくなったならば補給し、画像で問題がでるまで耐久した。

【0100】

また、研磨テープを用いたテーバー摩耗試験機を用いて電子写真感光体の表面を 1 8 分摩耗させ、そのときの質量減少分（テーバー減少量）を測定した。

【0 1 0 1】

さらに、電子写真感光体の一部に、1 5 分間、3 0 0 0 l u x の白色蛍光灯の光を照射し、5 分間放置後の明部電位を測定し、光を照射する前から明部電位がどれだけ下がったかを測定して、それをフォトメモリー値とした。

【0 1 0 2】

さらに、ソルベントクラック性は、電子写真感光体表面に指脂を付着させて 8 0 時間放置し、顕微鏡観察によりソルベントクラックの有無を観察した。

【0 1 0 3】

評価結果を表 3 に示す。

【0 1 0 4】

（実施例 2 ～ 2 0）

実施例 1 において、電荷輸送層に使用したランダム共重合体型高分子量電荷輸送物質を表 2 に示す構造・構成比・重量平均分子量のものに変更した以外は、実施例 1 と同様に電子写真感光体を作製し、評価した。

【0 1 0 5】

評価結果を表 3 に示す。

【0 1 0 6】

【表 2】

表 2 使用したランダム共重合体型高分子量電荷輸送物質

	使用したランダム共重合体型高分子量電荷輸送物質					
	構造				構成比 (1)/(2)/(3)	重量平均 分子量 (M <sub>w</sub> )
	繰り返し構造単位					
	(1)	(2)	(3)			
実施例 1	CTP-1	CT-2	CT-21	—	50/50/—	3600
実施例 2	CTP-2	CT-2	CT-22	—	70/30/—	4200
実施例 3	CTP-3	CT-2	CT-25	—	80/20/—	4200
実施例 4	CTP-4	CT-2	CT-28	—	65/35/—	4000
実施例 5	CTP-5	CT-3	CT-21	—	90/10/—	4300
実施例 6	CTP-6	CT-3	CT-24	—	80/20/—	3600
実施例 7	CTP-7	CT-3	CT-30	—	70/30/—	2900
実施例 8	CTP-8	CT-5	CT-19	—	95/ 5/—	3500
実施例 9	CTP-9	CT-7	CT-28	—	85/15/—	4100
実施例10	CTP-10	CT-9	CT-25	—	60/40/—	2800
実施例11	CTP-11	CT-31	CT-41	—	90/10/—	3500
実施例12	CTP-12	CT-33	CT-45	—	70/30/—	3600
実施例13	CTP-13	CT-33	CT-48	—	80/20/—	4500
実施例14	CTP-14	CT-33	CT-50	—	90/10/—	4300
実施例15	CTP-15	CT-44	CT-53	—	60/40/—	4400
実施例16	CTP-16	CT-45	CT-55	—	50/50/—	3200
実施例17	CTP-17	CT-2	CT-22	CT-35	70/20/10	3800
実施例18	CTP-18	CT-2	CT-27	CT-40	70/20/10	3700
実施例19	CTP-19	CT-3	CT-28	CT-45	80/10/10	3600
実施例20	CTP-20	CT-3	CT-29	CT-36	50/40/10	4000

【0107】

【表 3】

表 3 評価結果

	H/Hにおける 耐久限界値	テーパー 減少量	フォト メモリー	ソルベント クラック
実施例 1	4.7万枚でカブリ発生	2.6mg	15	なし
実施例 2	4.5万枚でカブリ発生	2.8mg	15	なし
実施例 3	4.5万枚でカブリ発生	2.7mg	15	なし
実施例 4	4.5万枚でカブリ発生	2.7mg	15	なし
実施例 5	4.6万枚でカブリ発生	2.7mg	20	なし
実施例 6	4.8万枚でカブリ発生	2.6mg	15	なし
実施例 7	4.9万枚でカブリ発生	2.5mg	25	なし
実施例 8	4.8万枚でカブリ発生	2.5mg	20	なし
実施例 9	4.6万枚でカブリ発生	2.7mg	25	なし
実施例 10	4.9万枚でカブリ発生	2.5mg	15	なし
実施例 11	4.7万枚でカブリ発生	2.7mg	20	なし
実施例 12	4.7万枚でカブリ発生	2.6mg	15	なし
実施例 13	4.5万枚でカブリ発生	2.6mg	20	なし
実施例 14	4.5万枚でカブリ発生	2.7mg	15	なし
実施例 15	4.3万枚でカブリ発生	3.0mg	15	なし
実施例 16	4.5万枚でカブリ発生	2.7mg	20	なし
実施例 17	4.6万枚でカブリ発生	2.6mg	15	なし
実施例 18	4.7万枚でカブリ発生	2.6mg	15	なし
実施例 19	4.6万枚でカブリ発生	2.7mg	15	なし
実施例 20	4.4万枚でカブリ発生	2.9mg	20	なし

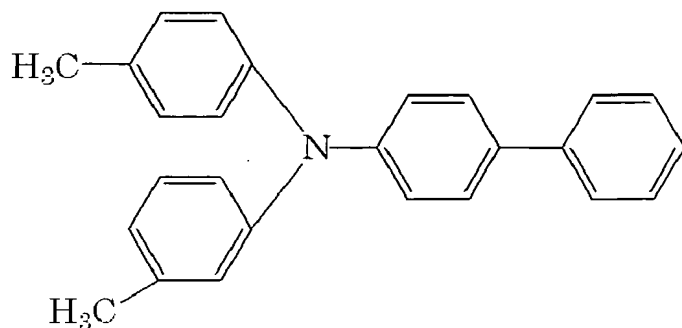
【0108】

(比較例 1)

実施例 1 において、電荷輸送層に使用したランダム共重合体型高分子量電荷輸送物質を、下記式で示される構造を有する化合物に変更した以外は、実施例 1 と同様に電子写真感光体を作製し、評価した。

【0109】

【外12】



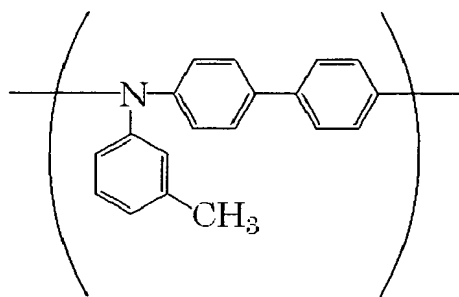
【0110】

(比較例2)

実施例1において、電荷輸送層に使用したランダム共重合体型高分子量電荷輸送物質を、下記式で示される繰り返し構造単位を有する単独重合体（重量平均分子量（Mw）：4000）に変更した以外は、実施例1と同様に電子写真感光体を作製し、評価した。

【0111】

【外13】



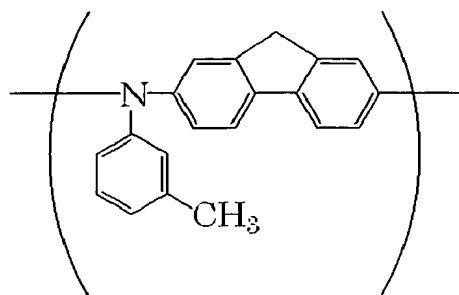
【0112】

(比較例3)

実施例1において、電荷輸送層に使用したランダム共重合体型高分子量電荷輸送物質を、下記式で示される繰り返し構造単位を有する単独重合体（重量平均分子量（Mw）：3200）に変更した以外は、実施例1と同様に電子写真感光体を作製し、評価した。

【0113】

## 【外 1 4】



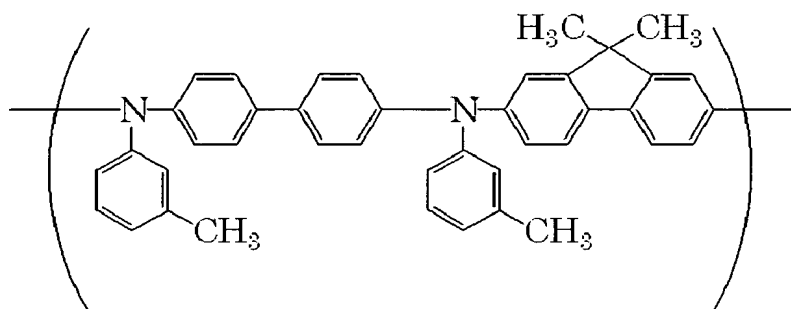
## 【0 1 1 4】

(比較例 4)

実施例 1 において、電荷輸送層に使用したランダム共重合体型高分子量電荷輸送物質を、下記式で示される繰り返し構造単位を有する交互共重合体（重量平均分子量（ $M_w$ ）：3500）に変更した以外は、実施例 1 と同様に電子写真感光体を作製し、評価した。

## 【0 1 1 5】

## 【外 1 5】



## 【0 1 1 6】

(比較例 5)

実施例 2 において、電荷輸送層に使用したランダム共重合体型高分子量電荷輸送物質を、同じ組成比で別途ブロック共重合させたブロック共重合体（重量平均分子量（ $M_w$ ）：4100）に変更した以外は、実施例 2 と同様に電子写真感光体を作製し、評価した。

## 【0 1 1 7】

比較例 1 ～ 5 の評価結果を表 4 に示す。

## 【0 1 1 8】



【表 4】

表 4 評価結果

	H/Hにおける 耐久限界値	テーパー 減少量	フォト メモリー	ソルベント クラック
比較例 1	初期から濃度薄く 2.3万枚でカブリ発生	4.2mg	80	あり
比較例 2	0.1万枚で画像流れ	2.8mg	35	あり
比較例 3	0.2万枚で画像流れ	2.9mg	35	あり
比較例 4	4.0万枚でカブリ発生	2.7mg	25	あり
比較例 5	2.6万枚でカブリ発生	3.5mg	20	あり

【0119】

(比較例 6～8)

実施例 1～3 において、それぞれ、電荷輸送層に使用したランダム共重合体型高分子量電荷輸送物質の重量平均分子量を表 5 に示すように変更した以外は、それぞれ、実施例 1～3 と同様に電子写真感光体を作製し、評価した。

【0120】

評価結果を表 6 に示す。

【0121】

【表 5】

表 5 使用したランダム共重合体型高分子量電荷輸送物質

	使用したランダム共重合体型高分子量電荷輸送物質					
	構造				構成比 (1)/(2)/(3)	重量平均 分子量 (Mw)
	繰り返し構造単位					
	(1)	(2)	(3)			
比較例 6	CTP-1	CT-2	CT-23	—	50/50/—	1200
比較例 7	CTP-2	CT-2	CT-32	—	70/30/—	800
比較例 8	CTP-3	CT-2	CT-43	—	80/20/—	600

【0122】

【表 6】

表 6 評価結果

	H/Hにおける 耐久限界値	テーパー 減少量	フォト メモリー	ソルベント クラック
比較例 6	3.1万枚でカブリ発生	3.1mg	15	なし
比較例 7	2.8万枚でカブリ発生	3.4mg	15	なし
比較例 8	2.6万枚でカブリ発生	3.5mg	20	なし

## 【0123】

(実施例 21～24)

実施例 1、2 において、電荷輸送層に使用した結着樹脂を表 7 に示すように変更した以外は、それぞれ、実施例 1、2 と同様に電子写真感光体を作製し、評価した。

## 【0124】

評価結果を表 8 に示す。

## 【0125】

【表 7】

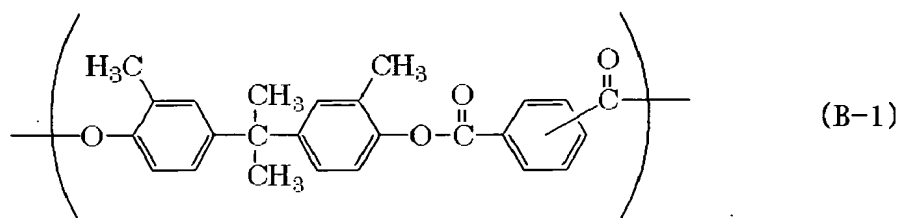
表 7 使用したランダム共重合体型高分子量電荷輸送物質および結着樹脂

	使用したランダム共重合体型高分子量電荷輸送物質					使用した 結着樹脂	
	構造			構成比 (1)/(2)	重量平均 分子量 (Mw)	構造	重量平均 分子量 (Mw)
	繰り返し構造単位						
	(1)	(2)					
実施例21	CTP-1	CT-2	CT-23	50/50	3800	B-1	100000
実施例22	CTP-2	CT-2	CT-32	70/30	4300	B-1	100000
実施例23	CTP-1	CT-2	CT-23	50/50	3800	B-2	130000
実施例24	CTP-2	CT-2	CT-32	70/30	4300	B-2	130000

## 【0126】

なお、結着樹脂 (B-1) とは、下記式 (B-1) で示される繰り返し構造単位を有する単独重合体である。

【外 16】

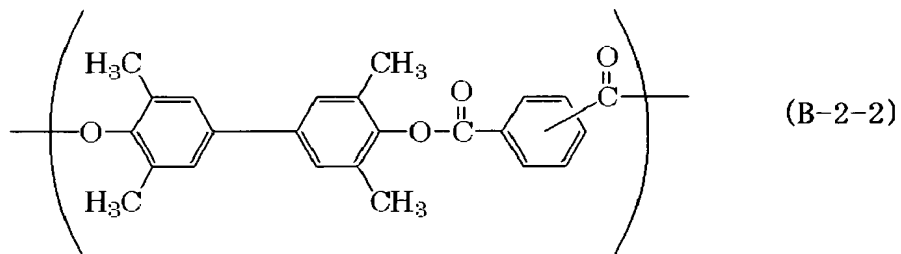
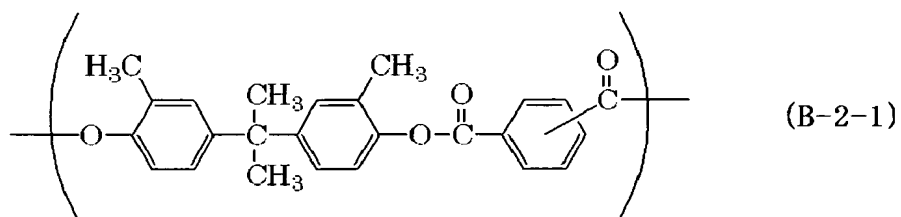


【0127】

また、結着樹脂（B-2）とは、下記式（B-2-1）で示される繰り返し構造単位と下記式（B-2-2）で示される繰り返し構造単位とを有する共重合体である。

【0128】

【外 17】



【0129】

【表 8】

表 8 評価結果

	H/Hにおける 耐久限界値	テーパー 減少量	フォト メモリー	ソルベント クラック
実施例21	7.8万枚でカブリ発生	1.8mg	15	なし
実施例22	7.5万枚でカブリ発生	1.9mg	15	なし
実施例23	10.3万枚でカブリ発生	1.5mg	15	なし
実施例24	10.4万枚でカブリ発生	1.4mg	20	なし

【0130】

## 【発明の効果】

本発明によれば、耐摩耗性および耐キズ性の機械的強度が強く、かつ、優れた耐ソルベントクラック性を有し、かつ、接触帯電による放電に対する耐電気特性が良好であり、フォトメモリーの少ない電子写真感光体を提供することができる。

## 【図面の簡単な説明】

## 【図 1】

本発明の電子写真感光体を有する電子写真装置の概略構成の例を示す図である。

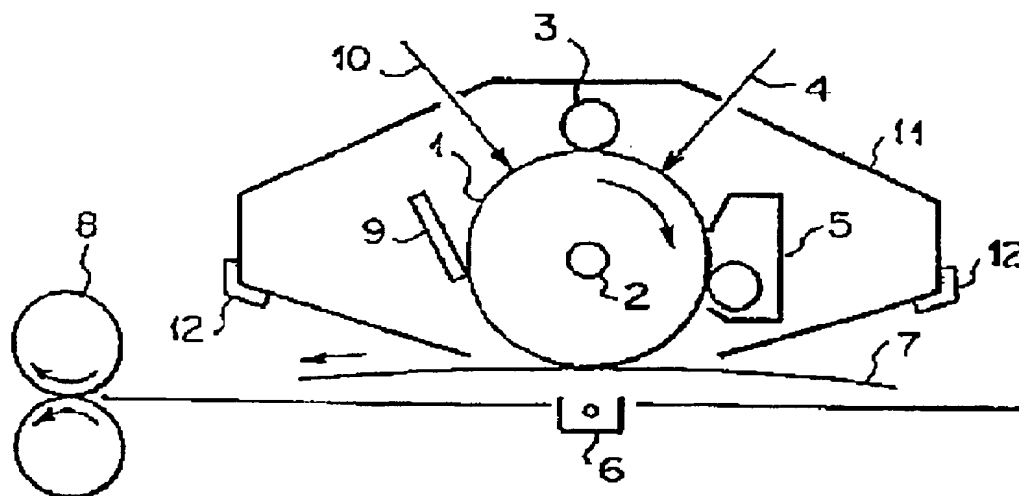
## 【符号の説明】

- 1 電子写真感光体
- 2 軸
- 3 帯電手段
- 4 露光光
- 5 現像手段
- 6 転写手段
- 7 転写材
- 8 像定着手段
- 9 クリーニング手段

- 1 0 前露光光
- 1 1 プロセスクートリッジ
- 1 2 レール

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 耐摩耗性および耐キズ性の機械的強度が強く、かつ、繰り返し安定性に優れた電子写真感光体を提供し、また、そのような電子写真感光体を有するプロセスカートリッジおよび電子写真装置を提供する。

【解決手段】 支持体上に感光層を有する電子写真感光体において、該感光層の表面層が、電気絶縁性の結着樹脂と、特定の構造を有するランダム共重合体型高分子量電荷輸送物質とを含有する。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 2 - 2 5 3 6 1 8

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 1 0 0 7 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 3 0 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

氏 名

キヤノン株式会社